



TITLE:

Synthesis, thermal stability and  
electrochemical behavior of lithium boron  
nitride intercalation compounds(  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Jungryang, Kim

---

CITATION:

Jungryang, Kim. Synthesis, thermal stability and electrochemical behavior of lithium boron nitride intercalation compounds. 京都大学, 2017, 博士(エネルギー科学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20476>

RIGHT:

許諾条件により本文は2018-02-28に公開

( 続紙 1 )

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	Jungryang Kim
論文題目	Synthesis, thermal stability and electrochemical behavior of lithium boron nitride intercalation compounds (リチウム窒化ホウ素層間化合物の合成と熱安定性および電気化学的挙動)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、リチウム電池の負極としての応用を目的として、リチウム窒化ホウ素層間化合物の合成と熱安定性および電気化学的挙動について実験および第一原理に基づく電子状態の計算により議論を行ったもので、7章からなる。</p> <p>第1章は序論で、リチウム電池の概要と、負極材料として現在用いられている黒鉛材料の基本的な性質、および黒鉛と類似している六方晶窒化ホウ素の層間化合物について述べたのち、本研究の目的と意義について述べている。</p> <p>第2章は研究方法について述べており、試料の合成方法と解析方法について詳細に述べるとともに、構造分析に用いたリートベルト解析と第一原理計算について述べている。</p> <p>第3章は、リチウム窒化ホウ素層間化合物を、ボールミルと熱処理の組み合わせにより従来の1250℃10時間という高温処理に比べて700℃2時間の比較的低温で合成できることを明らかにした。さらに、合成された化合物についてX線構造解析ならびにLi-NMRによるリチウム原子の環境についてした検討し、合成された化合物の構造は2Lモデルよりは1Lモデルの方がよく一致すること、高温で合成された先行研究において報告されているものと同じ構造を有することを示した。</p> <p>第4章は、リチウム、窒化ホウ素、グラファイトを出発物質として、第3章記載と同様の手法で合成した試料について述べており、ボールミル処理のみではリチウムグラファイト層間化合物の合成が確認されたが、それに続く熱処理により分解し、それと入れ替わりリチウム窒化ホウ素層間化合物が形成することを明らかにした。また、昇温速度を変化させて熱分析を行い、発熱ピークよりキッシンジャープロットを用いてリチウム窒化ホウ素合成反応に要する活性化エネルギーを求め、リチウムグラファイト層間化合物合成反応の活性化エネルギーに比べて大きいことを明らかにした。リチウムグラファイト層間化合物と比較して、より高温ではリチウム窒化ホウ素層間化合物の方が安定となるが、その反応は活性化エネルギーが大きく、一般的に合成が困難であることが示された。</p>			

第5章は、電気化学的なリチウム窒化ホウ素層間化合物の生成について述べている。ここにおいても、第4章で得られた結果と対応して、リチウム窒化ホウ素層間化合物の方がリチウムグラファイト層間化合物より安定であることが示された。また、リチウム窒化ホウ素層間化合物の生成反応は非常に遅く、反応も表面近傍のみに限られていることが示された。さらに、グラファイトを加えた系でも実験を行い、グラファイト、窒化ホウ素それぞれが独立して反応に寄与していることを明らかにした。

第6章は、本研究で合成されたリチウム窒化ホウ素層間化合物の構造について詳細に検討した結果について述べている。まず種々の構造モデルを提案し、その構造モデルに基づいて、リートベルト解析による実験結果の検証ならびに第一原理計算に基づく安定性の議論を行い、合成された可能性のある化合物の構造モデルを提案している。その結果、 $\text{Li}(\text{BN})_9$ として存在している可能性が最も高いことを示した。

第7章は、本研究の総括と今後の研究への展望についてまとめている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、グラファイトと類似した層状物質の一つである六方晶窒化ホウ素とリチウムのインターカレーション反応について調べたものである。その概要は次のようにまとめられる。

- 1) これまで、窒化ホウ素とリチウムとのインターカレーション反応には高温かつ長時間必要であった。本研究ではメカニカルミリングと熱処理を組み合わせることにより、700℃2時間という比較的低温短時間で反応が生じることを示した。
- 2) リチウム窒化ホウ素層間化合物の安定性を調べるために、リチウムとグラファイトと窒化ホウ素をメカニカルミリングにより混合物質を作り、熱処理により反応させた。その結果、ミリング直後にはリチウムグラファイト層間化合物が生じていたが、熱処理を施すと、リチウムがグラファイトから窒化ホウ素に移動し、リチウム窒化ホウ素層間化合物が生じた。この結果は、リチウム窒化ホウ素層間化合物がリチウムグラファイト層間化合物よりも熱的に安定であることを示した。
- 3) リチウム窒化ホウ素層間化合物を電気化学的に合成し、その反応電位を調べた。その結果、窒化ホウ素系の方がグラファイト系よりも安定であり、反応電位は約 1.0 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)であった。しかし、窒化ホウ素が絶縁体であるため、反応が一部に留まり、全てを反応させることは困難であった。
- 4) リチウム窒化ホウ素層間化合物の構造と安定性について、第一原理計算ならびに X 線回折図形のリートベルト解析により詳細に検討した。窒素とホウ素が秩序を有して配列しているのに比べて無秩序に配列している方が安定であり、実験で得られた化合物は Li(BN)<sub>9</sub> が最も可能性のある構造であることを示した。

以上のように、本論文は、リチウム窒化ホウ素層間化合物を対象として、その製法から電気化学的性質までを実験ならびに第一原理計算により詳細に調べている。得られた結果は、物質の基本的性質だけでなく、リチウムイオン電池の負極としての応用についても考察している。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 23 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：                      年                      月                      日以降